

7/4/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

IM- *Image available*

AA- 97-542578/199750 |

XR- <XRAM> C97-173338|

XR- <XRPX> N97-451910|

TI- Insulating film formation method for LSI - involves adding second substance with film forming material containing carbon|

PA- TOSHIBA KK (TOKE)|

NC- 001|

NP- 001|

PN- JP 9260369 A 19971003 JP 9668817 A 19960325 H01L-021/316 199750 B

AN- <LOCAL> JP 9668817 A 19960325|

AN- <PR> JP 9668817 A 19960325|

LA- JP 9260369(13)|

AB- <BASIC> JP 9260369 A

The method involves forming a film made of first substance and an organic silane containing oxygen. The insulating film containing oxygen, carbon, silicon and hydrogen is formed, by adding a second substance containing carbon with film forming material.

The carbon concentration of the insulating film is higher than the film material.

USE/ADVANTAGE - In nitrogen supply apparatus. Prevents reduction of stability. Provides high aspect groove without causing blowhole.

Dwg.1/6|

DE- <TITLE TERMS> INSULATE; FILM; FORMATION; METHOD; LSI; ADD; SECOND; SUBSTANCE; FILM; FORMING; MATERIAL; CONTAIN; CARBON|

DC- L03; U11|

IC- <MAIN> H01L-021/316|

IC- <ADDITIONAL> H01L-021/31|

MC- <CPI> L04-C12|

MC- <EPI> U11-C05B7|

FS- CPI; EPI|

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-260369

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/316		H 0 1 L 21/316	X
	21/31		21/31	B
			21/95	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-68817

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 奈良 明子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 伊藤 仁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

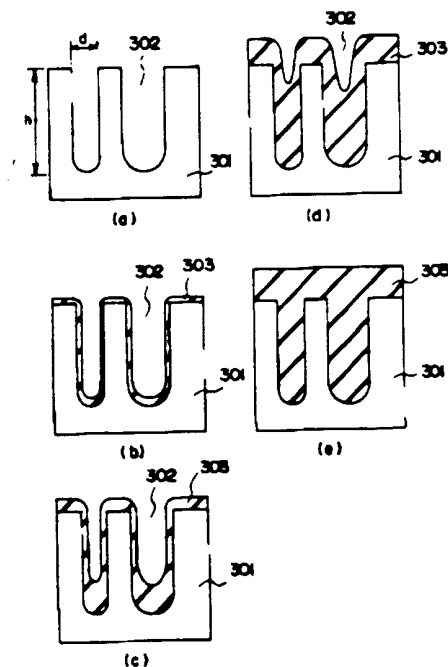
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】安定性の低下を招かずに低誘電率化を図れる絶縁膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】 O_2 、TEOSの成膜材料に加えて、膜中の炭素濃度を高めるたの物質としてCOを用いてCVD法により、酸素、炭素、シリコン、水素を含む絶縁膜3を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも酸素を含む第1の物質および有機シランを成膜材料に用い、これら成膜材料の反応により、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成する際に、前記成膜材料に少なくとも炭素を含む第2の物質を加えて、前記成膜材料を用いた場合よりも炭素濃度の高い絶縁膜を形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項2】成膜室内に成膜材料としての少なくとも酸素を含む第1の物質および有機シランを導入して、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成するとともに、前記絶縁膜中の炭素濃度を高める少なくとも炭素を含む第2の物質を前記成膜室内に導入することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項3】酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成する工程と、炭素を含むガスにより前記絶縁膜の表面部中の炭素の濃度を高める工程とを有することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【請求項4】酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成する工程と、この絶縁膜上に炭素含有膜を形成する工程と、この炭素含有膜中の炭素を前記絶縁膜中に拡散させて、前記絶縁膜中の炭素濃度を高める工程とを有することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁膜の形成方法に係り、特に層間絶縁膜や素子分離絶縁膜などの絶縁膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの集積度が高くなり素子の微細化が進むにつれ、例えば、基板表面に形成された幅が狭く高アスペクト比の溝を均一に埋め込むことができる絶縁膜（素子分離絶縁膜）の形成方法が強く要求されるようになる。

【0003】また、微細化された多層配線技術を駆使した配線構造においては、半導体基板上に形成された間隔が狭く高アスペクト比の配線間を均一に埋め込むことができる絶縁膜（層間絶縁膜）の形成方法が強く要求されるようになる。

【0004】近年、この種の要求に答える技術の1つとして、テトラエトキシシラン（TEOS）とオゾン（ O_3 ）との反応を用いるCVD法（TEOS/ O_3 -CVD法）が研究され実用化されている。

【0005】これは、TEOSを気化し、オゾンと一緒にCVD反応室に導入して、化学反応でシリコン酸化膜を基板上に形成するものである。TEOS/ O_3 -CVD法で形成されたシリコン酸化膜は、段差被覆性、埋め込み平坦化などの点で優れている。また、TEOSは自己発火性もなく、半導体装置の製造工程上極めて安全な材料である。

【0006】一方、TEOS/ O_3 -CVD法で形成されたシリコン酸化膜は、緻密性、クラック耐性、絶縁性等の膜質にまだ問題点を残している。これら問題を軽減するには、600～700℃程度の基板加熱を必要とする。

【0007】しかし、このような成膜温度で、TEOS/ O_3 -CVD法により、Al配線の上にシリコン酸化膜を形成すると、Al配線が著しく劣化するという問題が生じる。

【0008】このような問題は、TEOSと O_3 をプラズマ中で反応させ、シリコン酸化膜をAl配線の上に薄く堆積し、そのうえにTEOS/ O_3 -CVD法により段差被覆性の優れたシリコン酸化膜を形成し、その上に再びプラズマCVD法でシリコン酸化膜を形成して、多層化構造にすることにより軽減できる。

【0009】また、TEOS/ O_3 -CVD法により形成したシリコン酸化膜には、下地パターン（例えば配線パターン）の粗密に依存した膜厚依存性があり、パターンが疎な領域上では、パターンが密な領域上に比較して膜厚が薄くなる特徴がある。したがって、パターンが疎である領域に合わせてシリコン酸化膜の成膜を行なうと、パターンが密である領域上には必要以上の厚さのシリコン酸化膜が形成されてしまう。

【0010】これを解決し一定の膜厚にするためには、パターンが疎である領域上のシリコン酸化膜を十分に厚くしたうえで化学機械的研磨（CMP）法によって研磨する工程が必要となる。さらに、このCMP法を用いてシリコン酸化膜を平坦化させる工程に先立って、ストップパーとなる多結晶シリコン膜を形成し、この多結晶シリコン膜をパターニングする必要がある。したがって、プロセスが複雑になるという新たな問題が生じる。

【0011】また、TEOS/ O_3 -CVD法で形成したシリコン酸化膜は、その膜厚が0.1μm以上にならないと、流動性を示さない。したがって、開口幅が狭く深さが0.1μm以下の狭い溝を埋め込む場合、シリコン酸化膜は流動性を示さず、シリコン酸化膜中にボイドが発生する。

【0012】一方、論理デバイスの高速化の観点からは、配線間を埋め込む絶縁膜の低誘電率化が望まれている。素子の微細化が進み、素子のスイッチング特性よりも、配線抵抗と配線間容量で決まるRC遅延が顕著になってきたためである。

【0013】この解決策として、TEOSと弗素を用いたプラズマCVD法で弗素添加 SiO_2 膜を形成することが提案されている。弗素添加 SiO_2 膜は、弗素濃度が高くなるに従って誘電率は低くなる。

【0014】しかし、弗素濃度が増加すると、安定性、耐吸湿性が劣化することが明らかとなっている。このため、実用化できる弗素添加 SiO_2 膜は、弗素濃度3.4%、誘電率3.2が限界であった。このため、さ

らに低誘電率を有する安定な絶縁膜の形成方法が望まれていた。

【0015】このような要求を満たす成膜方法の一つとして、有機系シランガスとオゾン、あるいは酸素ラジカルを気相CVD炉内で反応させ、この反応により生成される生成物が基板上で液化する温度に基板温度を保ち、上記反応生成物を基板上で凝縮させて、シリコン、酸素、水素、炭素を含む絶縁膜（凝縮CVD絶縁膜）を形成する方法（凝縮CVD法）が知られている。

【0016】凝縮CVD法では、有機系シランガスと酸化ガラスとの反応による反応生成物を用いている。この反応生成物は有機シランガスの重合体を形成している。このため、成膜ガス中に含まれる炭素が絶縁膜中に大量に取り込まれるという特性がある。これにより、凝縮CVD絶縁膜はいくつかの利点がある。

【0017】まず、凝縮CVD絶縁膜は、微細な溝の底部に液体が流れ込むような堆積形状を示し、0.2 μ m以下の狭い電極間や素子分離領域の埋め込み時にもボイドを形成することなく、しかも、表面が極めて平坦となる埋め込みが可能となる。また、硬度が低いため、A1配線に与えるストレスも極めて低くなる。さらに、シリコンと酸素の分極率に比較して、シリコンと炭素の分極率が小さいために、誘電率は2.5～3.0まで小さくなる。

【0018】凝縮CVD絶縁膜には上記の如きの利点がある一方で、以下のような問題が残されている。

【0019】すなわち、熱処理を加えた際に堆積膜中で架橋反応が起こり、この架橋反応によって生成されるガスや、H₂Oが膜から放出される。このため、熱処理後の凝縮CVD絶縁膜は、膜はがれやクラックが発生しやすいなどの問題がある。また、堆積膜中には反応性が高いOH基が存在するため、低温においても安定性に問題がある。さらに、このOH基が水を吸着するため、耐湿性が劣化するという問題もある。

【0020】これらの問題の原因は、凝縮CVD絶縁膜中に含まれる重合体のシリコンの一部が、酸素とも炭素とも結合を持たず、OH基などの活性な基と結合していることにあるといわれている。

【0021】本発明者等は、上記問題のより詳細な原因を以下のように考えている。

【0022】有機系シランと酸素ラジカルは次のような反応を経て、凝縮CVD絶縁膜は堆積する。すなわち、まず、CVD反応管中に導入された有機系シラン（例えばTEOS）は、酸素ラジカルによって(Si-O)-(C₂H₅)のボンドが分断され、(OC₂H₅)₃Si-OHが形成される。

【0023】さらに、このSi-OHとHO-Siとの間で脱水反応によりSi-O-Siを含む重合体(OC₂H₅)₃-Si-O-Si-(OC₂H₅)₃が形成される。この反応が繰り返され、(OC₂H₅)₃-S

i-O-(Si-(OC₂H₅)₂)_n-O)_m-Si-(OC₂H₅)₃が形成される。

【0024】このような反応を気相中で連続的に起こすことによって、Si-O-Si結合を複数個含む大きな分子量の重合体が気相中間体としてできる。この重合体は基本的にはSi-O-SiのネットワークをOC₂H₅が取り囲む構造をなす。

【0025】しかし、Siの4つの結合手は、-O-Si、-(OC₂H₅)₂、あるいは-(OC₂H₅)₁と結合を持つ場合の他に、一部に-OH基などの活性な結合を持つ場合と、未結合手を持つ場合がある。

【0026】このうち、4つの結合手が完全に-O-Si、-CH₂、あるいは-CH₃と結合を持つ場合は、重合体の分子量によって決まる一定温度まで安定である。しかし、-OHと結合を持つ場合、あるいは未結合手が加熱処理中に反応を起こした場合は不安定である。また、-OH基はH₂Oと水素結合を持つことにより、H₂Oの吸着サイトとなり、膜が吸水性を示す原因となる。

【0027】このような問題を軽減するには、膜中の炭素濃度を減らし、完全なシリコン酸化膜とする方法がある。

【0028】しかし、凝縮CVD絶縁膜中の炭素濃度を下げるには、絶縁膜堆積時に600℃以上の熱処理が必要となり、この熱処理により下地例えばA1配線表面が著しく劣化する。

【0029】また、成膜に凝縮CVD絶縁膜を酸素ラジカルあるいはオゾンに晒すことによって、酸化する方法があるが、この方法による酸化は表面から数百オングストロームまでの深さまでしか酸素ラジカルあるいはオゾンの影響が及ばず、膜中深さ方向に均一に酸化することはできない。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、従来の凝縮CVD法で形成された絶縁膜は、誘電率が低いという利点はあるものの、その膜中に反応性が高いOH基が存在するため、低温でも安定性に欠けるという問題があった。

【0031】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、安定性の低下を招かず、低誘電率化を図れる絶縁膜の形成方法を提供することにある。

【0032】

【課題を解決するための手段】

「概要」上記目的を達成するために、本発明に係る絶縁膜の形成方法（請求項1）は、少なくとも酸素を含む第1の物質および有機シランを成膜材料に用い、これら成膜材料の反応により、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成する際に、前記成膜材料に少なくとも炭素を含む第2の物質を加えて、前記成膜材料を用い

た場合よりも炭素濃度の高い絶縁膜を形成することを特徴とする。

【0033】ここで、第1の物質は、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 H_2O および H_2O_2 からなる物質群から選ばれる少なくとも一種以上の物質からなるもの、あるいはこれらから生成される誘導体が好ましい。

【0034】また、第2の物質は、 CO 、 CO_2 、 CF_4 、 CF_3H 、 CF_2H_2 、 CH_3F および有機物からなる物質群から選ばれる少なくとも一種以上の物質からなるもの、あるいはこれらから生成される誘導体が好ましい。

【0035】また、本方法により形成された絶縁膜の構造劣化による特性劣化を防止する観点から、絶縁膜を形成した後のプロセス温度は、 $650^{\circ}C$ 以下であることが好ましい。

【0036】また、本方法により形成された絶縁膜に炭素をイオン注入により導入しても良い。この場合、炭素を過剰に導入した後、熱処理により過剰な炭素を取り除く方法もある。

【0037】また、本発明に係る他の絶縁膜の形成（請求項2）は、成膜室内に成膜材料としての少なくとも酸素を含む第1の物質および有機シランを導入して、酸素、炭素、シリコンおよび水素からなる絶縁膜を形成するとともに、前記絶縁膜中の炭素濃度を高める少なくとも炭素を含む第2の物質を前記成膜室内に導入することを特徴とする。

【0038】ここで、第2の物質は、炭素からなる物質のイオンまたはラジカルであることが好ましい。

【0039】また、生成手段としては、マイクロ波放電を用いることが好ましい。

【0040】また、本方法により形成された絶縁膜に炭素イオンを注入しても良い。

【0041】また、本発明に係る他の絶縁膜の形成（請求項3）は、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成する工程と、炭素を含むガスにより前記絶縁膜の表面部分中の炭素の濃度を高める工程とを有することを特徴とする。

【0042】ここで、炭素を含むガスにより前記絶縁膜の表面部分中の炭素の濃度を高める際に、光処理、熱処理またはプラズマ処理を利用することが好ましい。

【0043】また、上記炭素を含むガスは、炭素化合物または有機物化合物のガスであることが好ましい。

【0044】また、本方法または上記好ましい形態において、絶縁膜中の炭素濃度を過剰に高めた後、熱処理により過剰な炭素を取り除いても良い。

【0045】また、上記一連の工程を繰り返して行っても良い。

【0046】また、本発明に係る他の絶縁膜の形成（請求項4）は、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶

縁膜を形成する工程と、この絶縁膜上に炭素含有膜を形成する工程と、この炭素含有膜中の炭素を前記絶縁膜中に拡散させて、前記絶縁膜中の炭素濃度を高める工程とを有することを特徴とする。

【0047】ここで、炭素を過剰に導入した後、熱処理により過剰な炭素を取り除いても良い。

【0048】本発明において、形成した絶縁膜中の炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きいことが好ましい。

10 【0049】〔作用〕本発明者等は、膜中の炭素濃度を増加させ、架橋反応を起こす可能性のある結合手を安定な炭素を含む基で置換する方法を検討した。

【0050】その結果、膜中の炭素濃度を積極的に増加させることにより、架橋反応を起こす可能性のある結合手を安定な炭素原子で置換することができ、安定で低誘電率の酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜を形成できることが明らかになった。

20 【0051】また、炭素濃度を増加させた結果、膜の流動性が増加し、幅狭く（例えば $2\mu m$ 以下）高アスペクトの溝（例えば素子分離溝、配線間溝）を巢（ボイド）の発生を招くことなく絶縁膜により埋め込むことができるようになる。

【0052】したがって、本発明によれば、素子の微細化が進んでも、製品の歩留まりや信頼性の低下を防止でき、微細半導体技術として有効な絶縁膜の形成方法を提供できるようになる。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。

30 【0054】（第1の実施形態）図1は、本発明の第1の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。

【0055】図中、101は真空槽を示しており、この真空槽101は排気口102を介し高真空に排気でき、その到達真空度は $2 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 以上である。排気装置は簡単のため図示していない。

【0056】真空槽101内には基板を支持するための基板支持台103が設置されており、その上にシリコン基板104が載置されている。

40 【0057】真空槽101には、ガスを供給するための配管が接続されている。少なくとも酸素からなる第1の物質としての酸素を流すための配管105、有機系シランであるテトラメチルシラン（ $Si(CH_3)_4$ 、以後TMSと記述する）を流すための配管115、少なくとも炭素からなる第2の物質としてCOを流すための配管125、および窒素ガスを流すための配管130がそれぞれ真空槽101に接続されている。

50 【0058】酸素を供給するステンレス配管105（簡単のため酸素供給源は図示せず）は、ストップバルブ106、質量流量計107、ストップバルブ108、アタ

ッachment 109を介してA1₂O₃管111に接続されており、このA1₂O₃管111はアッachment 112を介して真空槽101に接続されている。

【0059】さらに、A1₂O₃管111の途中にはマイクロ波放電用のキャビティ110が設置されている（簡単のため、マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示せず）。

【0060】TMSを供給するための配管125（簡単のためTMS供給源は図示せず）は、ストップバルブ116、質量流量系117、ストップバルブ118、ステンレス配管119を介して真空槽101に接続されている。

【0061】一酸化炭素を供給するステンレス配管125（簡単のため一酸化炭素供給源は図示せず）は、ストップバルブ126、質量流量計127、ストップバルブ128、アッachment 129を介してA1₂O₃管121に接続されており、このA1₂O₃管121はアッachment 122を介して真空槽101に接続されている。

【0062】さらにA1₂O₃管121の途中にはマイクロ波放電用のキャビティ120が設置されている（簡単のため、マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示せず）。

【0063】配管130を介して流す窒素ガス（簡単のため窒素ガス供給源は図示せず）は、基板104の出入れのために真空槽101を体気圧に戻したり、冷却された基板の温度を室温まで戻す時間を短縮することを目的として真空槽101の圧力を調整するために流す。また、シリコン絶縁膜の堆積時に圧力調整のために流しても良い。配管130はストップバルブ131、質量流量計132、ストップバルブ133、配管134を介して真空槽101に接続されている。

【0064】ステンレス製の基板支持台103の内部には、銅管135、135'（銅管に流すガスの供給側を135とし、出口側を135'と記述する）が埋め込まれており、銅管135は図2に示す冷却された窒素および室温の窒素ガスを供給する窒素供給装置に接続されている。

【0065】図2を簡単に説明すると、配管201は、窒素ガス供給源（簡単のため図示せず）に接続されており、ストップバルブ202を介して、質量流量計203、ストップバルブ204、205を介して図1に示す基板支持台冷却・保温用配管135に接続されている。

【0066】ストップバルブ205を挟んで接管206、209が分岐しており、接管206はストップバルブ207を介してスパイラル管208に接続されており、スパイラル管208はストップバルブ210を介して配管209に接続されており、配管209は配管135につながっている。

【0067】また、スパイラル管208は液体窒素溜め

211に溜められた液体窒素212中に浸されており、スパイラル管208を流れる窒素ガスは概ね液体窒素温度まで冷却される。

【0068】基板を冷却したいときは、バルブ205を閉じ、バルブ207を開き、スパイラル208を通して、液体窒素温度程度まで冷却された窒素ガスを質量流量計132により制御して銅管135に供給する。このようにして質量流量計132で制御した窒素ガスを液体窒素冷却して銅管135から銅管135'に流すことにより、基板支持台103、基板104を所望の温度に冷却できる。

【0069】一方、絶縁膜の成膜を終えて、冷却した基板104を室温に戻したいときには、バルブ207を閉じ、バルブ205を開いて室温の窒素ガスを配管135に供給すれば良い。

【0070】図1に戻り、基板支持台103には加熱用の熱源であるシースヒーター136も設置されており（簡単のため電源は図示せず）、このシースヒーター136で基板104を所望の温度に加熱することができ、真空槽201の壁面は2重構造になっており、壁面を加熱するための熱源141（簡単のため電源は図示せず）と保温材（不図示）が備え付けられている。本実施形態では真空槽101の壁温は80℃に設定した。

【0071】以下、実際の操作にのっとり本実施形態の絶縁膜の形成方法について説明する。

【0072】まず、真空槽101を大気圧に戻して、基板104を基板支持台103に載せる。ここで、真空にした予備室を設け、ロボットアームを用いて自動で基板を搬送しても良い。

【0073】次に排気口102を介して到達真空度まで真空槽101内を排気する。このときの到達真空度は 1×10^{-7} Torrより高真空とする。

【0074】次に銅管135から銅管135'に冷却した窒素ガスを流して、基板104を冷却する。基板支持台104の温度は概ね-100~25℃に設定する。このとき、基板温度は-80~25℃となる。

【0075】基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの質量流量計117を概ね1~100 cm³/minに設定し、ストップバルブ116、118を開にしてTMSを真空槽101内に導入する。

【0076】次にCOガス用の質量流量計127を概ね1~100 cm³/minに設定して、ストップバルブ126、128を開にしてCOガスも真空槽101内に導入する。

【0077】さらに、酸素用質量流量計110を1~1000 cm³/minに設定して、ストップバルブ106、108を開にして酸素ガスを真空槽101内に導入する。

【0078】このとき、真空槽101内の圧力は排気口102のコンダクタンスを変えることにより、概ね10

m \sim 50 Torrにすることができる。その内訳は、TMS分圧0.02 \sim 0.2 Torr、CO分圧1 \sim 20 Torr、酸素分圧1 \sim 400 Torrである。

【0079】一酸化炭素流量、酸素流量が安定した後、マイクロ波電力を概ね100 \sim 5kWatt印加し、一酸化炭素、酸素のマイクロ波放電をたてる。マイクロ波放電を起こした時間を堆積開始時間として、堆積時間を変化させて高分子の絶縁膜をシリコン基板104に堆積した。

【0080】堆積の終了は次のような手順で行なった、

【0081】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイクロ波放電を停止する。この停止の時間を堆積終了時間とした。

【0082】次にストップバルブ128、118を閉にして、COとTMSの供給を停止し、しかる後にストップバルブ108を閉にしてO₂の供給を停止する。

【0083】次に、銅管135から銅管135'に流している冷却用窒素ガスの供給を先に示した手順で停止し、同時に室温の窒素ガスを流す。

【0084】このとき、窒素用の質量流量計132を1 \sim 200 cm³/minに設定し、ストップバルブ131、133を開にして窒素ガスを配管134から真空槽101に導入し、真空槽101内をほぼ大気圧に近い圧力にして基板104を室温に戻す。

【0085】最後に、真空槽101内を大気圧に戻してから基板104を取り出し、必要に応じて次の基板を基板支持台103に設置する。これで絶縁膜形成の1回の作業が終了する。

【0086】図3(a)は、絶縁膜を形成する前のシリコン基板301の断面図を示しており、シリコン基板301に開口径dが0.15 \sim 2 μ m、深さhが1 μ mのトレンチ溝302が形成されていることを示している。

【0087】このシリコン基板301を先に示した真空槽101内の基板支持台103に設置し、先に示した手順に従って高分子の絶縁膜を形成した。このとき、例えば、TMS流量20 cm³/min、一酸化炭素流量100 cm³/min、酸素流量200 cm³/min、堆積圧力2 Torr、マイクロ波電力200 Watt、基板温度20 $^{\circ}$ Cである。

【0088】このようにして、絶縁膜302を形成したときの堆積時間が1分、4分、8分、10分のときの断面がそれぞれ図3(b)、図3(c)、図3(d)、図3(e)に示されている。

【0089】このとき、絶縁膜303の堆積速度は、約0.5 μ m/minであった。この試料を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、図3に示すように、絶縁膜303は、トレンチ溝302の底から、まるで液体が深いコップにたまるような形状で堆積した。

【0090】次にこの絶縁膜302(以後、絶縁膜Aと呼ぶ)と、一酸化炭素を添加しないこと以外は絶縁膜A

と成膜条件を同じにして、形成した絶縁膜(以後、絶縁膜Bと呼ぶ)との堆積形状と膜質を比較した。

【0091】絶縁膜Bの堆積条件では、一酸化炭素を添加しない分、堆積圧力が1.4 Torrと低くなったが、排気用配管102に設けてあるコンダクタンスバルブを調整し、絶縁膜Aと同じ圧力2.0 Torrで絶縁膜Bを形成した。

【0092】トレンチ溝302の埋め込み形状は、絶縁膜A、Bとも図3に示したような良好な形状を示した。

【0093】絶縁膜A、Bをフーリエ変換赤外分光計を用いて、透過法で分析した。その結果、絶縁膜A、Bとも見える吸収ピークは、Si-O-Siのロッキングピーク、Si-CH₃の吸収ピークであった。

【0094】このうち、絶縁膜Bでは、Si-O-Siピークに対するSi-CH₃の吸収ピークの比が8%であったのに対し、絶縁膜Aでは、同じピークの比が12%であり、絶縁膜Bに比べてCH₃基が増加していた。すなわち、Cの含有量が高いことを確認した。

【0095】なお、いずれの場合も真空槽101の到達真空度が低い場合には、H₂Oのピークが見られた。このため、真空槽101の到達真空度は、なるべく高真空にしたほうが良い。

【0096】図3(e)に示した形状をもつ試料で、平坦部に1 \sim 3 μ mの厚さに堆積した場合の絶縁膜A、Bの熱処理に対する耐性を調べるために、N₂雰囲気中で650 $^{\circ}$ C、10 \sim 180分の熱処理を施した後の形状およびストレスを比較した。

【0097】絶縁膜Aは、いずれの場合も堆積収縮率が0.01%以下であり、またクラックが発生することも見られなかった。熱処理前の応力は、0.6 \sim 1.2 \times 10⁹ dyne/cm²であった。

【0098】これに対して、絶縁膜Bでは、堆積収縮率が20 \sim 50%、また厚膜化した場合には著しいクラックが堆積直後に既に発生しているのが目視で観察された。1 μ mの厚さの場合は堆積直後にはクラックは見られなかったが、30分の熱処理でクラックが発生した。

【0099】クラックの発生した絶縁膜Bでは応力を測定することはできないため、熱処理前および10分熱処理後の絶縁膜Bの応力を基板のそりから測定すると、熱処理前で2 \sim 5 \times 10⁹ dyne/cm²、10分熱処理後で1 \sim 8 \times 10¹⁰ dyne/cm²であった。すなわち、絶縁膜Bは、熱処理により変質し、応力が増大することを確認した。

【0100】以上の結果から、絶縁膜Aは、炭素の含有率、熱処理に対する耐性、熱処理後の応力の点で優れており、これは絶縁膜Aが素子分離膜としても使用できることを示している。

【0101】さらに、本実施形態の方法に従って、図4に示すように、配線が形成された基板(試料)上に層間絶縁膜を形成した。

【0102】試料は次のようにして作成した。まず、シリコン基板401の表面に熱酸化シリコン酸化膜402を0.2 μ m形成し、さらに、マグネトロン・スパッタリング法でAl-1%Si-0.5%Cu合金膜(以後、Al合金膜と呼ぶ)を0.9 μ m堆積した。次にこのAl合金膜を通常の光露光法と反応性イオンエッチン(RIE)で加工し、さらに通常の酸素を用いたレジストの灰化でレジストを除去し、配線幅0.2~2 μ m、配線用スペース0.2~2 μ mのAl合金配線403を形成した(図4(a))。

【0103】この試料上に先に示した方法に従って層間絶縁膜404を形成した。成膜条件は、TMS流量が概ね2~40cm³/min、酸素ガス流量が概ね20~400cm³/min、一酸化炭素流量が概ね2~400cm³/minである。

【0104】このとき、TMS分圧は概ね0.1Torr、酸素分圧は概ね1~400Torr、一酸化炭素分圧は概ね1~200Torr、堆積圧力は概ね0.1~600Torr、基板温度は概ね-60~30℃であり、層間絶縁膜404の堆積速度は約0.2~0.8 μ m/minである。

【0105】試料の洗浄処理としては、純水洗浄を用いた。この洗浄処理の有無にかかわらず、Al合金膜上での層間絶縁膜404の堆積形状は十分には良くないもので、望ましくはTMSと一酸化炭素を導入する前に酸素のマイクロ波放電で生じるガスのみの雰囲気基板を晒し、酸化処理を行なう。これにより、Al合金膜上でも層間絶縁膜404の堆積形状を十分に改善できるようになる。

【0106】図4(b)は、このようにして厚さ2 μ mの層間絶縁膜404を形成したときの埋め込み形状を示している。このとき、試料上の配線間のスペースはいずれの場合も巢なく埋め込まれていた。すなわち、配線間スペース0.2 μ m、配線高さ0.9 μ mのアスペクト比4.5の隙間を巢(ボイド)の発生を招くことなく層間絶縁膜404により埋め込むことができた。

【0107】また、この層間絶縁膜404の絶縁膜としての性質も先に示した絶縁膜Aのそれとほぼ同じであった。

【0108】ただし、この場合、層間絶縁膜404の下にAl合金配線403があるため、熱処理は650℃までしか行なわなかった。この処理温度で、層間絶縁膜404にひび割れが生じたり、応力が増大したりすることはみられなかった。

【0109】特に、基板401を加熱しながら基板401からの放出ガスを質量分析器で分析したが、500℃まで顕著な放出ガスはみられなかった。500℃以上ではC、H₂のピークが見えてくる。しかし、架橋反応が進行すれば現れてくるH₂Oのピークは650℃まで見られなかった。C、Hの含有量が減っているのも先の絶

縁膜303と同様であった。

【0110】なお、本実施形態では、TMS、酸素、一酸化炭素の組み合わせの場合を示したが、有機シランとしてTMS以外に、例えば、テトラエチルシラン(Si(C₂H₅)₄)、テトラメトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)、テトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)、ヘキサメチルジシロキサン(Si₂O(CH₃)₆)、あるいはテトライソプロポキシシラン(Si(i-C₃H₇)₄)などのアルコキシシランを用いても同様の効果があつた。

【0111】また、少なくとも酸素を含む第1の物質としてO₂以外にも、例えば、オゾン、CO、CO₂、NO、N₂O、H₂O₂を用いても同様の効果があつた。

【0112】また、少なくとも炭素を含む第2の物質として一酸化炭素以外に、例えば、二酸化炭素、フロンを用いても絶縁膜中の炭素濃度を増加させる効果があつた。

(第2の実施形態)図5は、本発明の第2の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。

【0113】図中、501は真空槽を示しており、この真空槽501は排気口502を介して高真空中に排気でき(簡単のため排気装置、圧力調整のためのコンダクタンスバルブなどは図示せず)、その到達真空度は2 \cdot 10⁻⁷Torr以上である。

【0114】第1の実施形態で示したように、真空槽501の到達真空度は堆積するSiO₂に取り込まれるH₂Oの量に影響してくるので、なるべく高真空の到達真空度にするほうが良い。

【0115】真空槽501内には、シリコン基板505を載置する基板支持台503、高周波電圧を印加するための電極504が設置されている。電極504は真空槽501外の高周波電源537に接続している。

【0116】また、真空槽501には、各種ガスを供給するための配管が接続されており、少なくとも酸素からなる第1の物質としての酸素(O₂)を供給する配管506、有機系シランとしてのTMSを流すための配管515、少なくとも炭素からなる第2の物質としての一酸化炭素(CO)を流すための配管525、および窒素(N₂)を流すための配管503がそれぞれ真空槽501に接続されている。

【0117】酸素を供給するステンレス配管506(簡単のため酸素供給源は図示せず)は、ストップバルブ507、質量流量計508、ストップバルブ509、配管510を介して真空槽501に接続されている。

【0118】TMSを供給するための配管515(簡単のためTMS供給源は図示せず)は、ストップバルブ516、質量流量計517、ストップバルブ518、ステンレス配管519を介して真空槽501に接続されている。

10

20

30

40

50

【0119】一酸化炭素を供給するための配管525 (簡単のため一酸化炭素供給源は図示せず)は、ストップ・バルブ526、質量流量527、ストップ・バルブ528、配管529を介して真空槽501に接続されている。

【0120】配管530を介して流す窒素ガス (簡単のため窒素ガス供給源は図示せず)は、基板505の出し入れのために真空槽501内を大気圧に戻し、冷却された基板の温度を室温まで戻す時間を短縮することを目的として真空槽501内の圧力を調整するために流す。配管530は、ストップ・バルブ531、質量流量計532、ストップ・バルブ533、配管534を介して真空槽501に接続されている。

【0121】ステンレス製の基板支持台503の内部には、銅管535、535' (ガスの供給側を535とし、出口側を535'と記述する)が埋込まれており、銅管535は、先に第1の実施形態で示したように図2に示す冷却された窒素ガスおよび室温の窒素ガスの窒素供給装置に接続されている。

【0122】基板支持台503には加熱用の熱源であるシースヒーター536も設置されており、このシースヒーター536で基板505を所望の温度に加熱することができる (簡単のためシースヒーターの電源は図示せず)。

【0123】真空槽501の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための図示しない熱源、保温材が備え付けられている。本実施形態では、真空槽501の壁温は80℃に設定する。

【0124】以下、実際の操作にのっとり本実施形態の絶縁膜の形成方法について説明する。

【0125】まず、真空槽501を大気圧に戻して、基板505を基板支持台503上に設置する。

【0126】次に排気口502を介して到達真空度まで真空槽501内を排気する。このときの到達真空度は、 1×10^{-7} Torrより高真空とする。

【0127】次に真空槽501の中が到達真空度に達したのを確認した後、基板505を冷却するための冷却された一酸化炭素ガスを銅管535から銅管535'に流し、基板505を冷却した。基板支持台の温度は概ね-100~25℃に設定し、このとき基板温度は-80~25℃である。

【0128】基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの質量流量計517を概ね1~100 cm³/minに設定し、ストップ・バルブ516、518を開にしてTMSを真空槽501に導入する。

【0129】さらに、一酸化炭素用の質量流量計527を概ね1~100 cm³/minに設定し、ストップ・バルブ526、528を開にして一酸化炭素も真空槽501に導入する。

【0130】次に酸素用の質量流量計508を1~10

00 cm³/minに設定し、ストップ・バルブ507、509を開にして酸素ガスを真空槽501内に導入する。このとき、真空槽501内の圧力は、排気口502のコンダクタンスを変えることにより概ね10 m~500 Torrにすることができる。その内訳は、TMS分圧0.1 Torr、一酸化炭素分圧1~200 Torr、酸素分圧1~400 Torrである。

【0131】酸素および一酸化炭素の流量が安定した後、高周波電源537により13.56 MHzの高周波電圧を電極504に印加し、概ね100~5 kWattの電力高周波放電をたてた。高周波放電を起こした時間を堆積開始時間として、堆積時間を変化させて絶縁膜をシリコン基板505に堆積した。

【0132】堆積の終了は次のような手順で行なった。

【0133】まず、高周波電圧の印加を停止し、高周波放電を停止する。この停止の時間を堆積終了時間とした。

【0134】次にストップ・バルブ528、518を開にして、一酸化炭素とTMSの供給を停止し、そして、ストップ・バルブ509も閉にして酸素ガスの供給を停止する。

【0135】さらに、銅管535から銅管535'に流している冷却用窒素ガスの供給を先に示した手順で停止し、同時に室温の窒素ガスを流す。この後の基板の取り出し方は、第1の実施形態のそれと同様である。

【0136】次に上記方法に従って形成された絶縁膜について説明する。なお、本実施形態でも第1の実施形態と同様な基板上に同様な絶縁膜を形成できたので、第1の実施形態の説明で用いた図3を用いて説明する。

【0137】図3(a)は、本実施形態の高分子の絶縁膜を形成する前のシリコン基板301の断面図を示しており、シリコン基板301に開口径dが0.15~2 μm、深さhが1 μmのトレンチ溝302が形成されていることを示している。

【0138】このシリコン基板301を先に示した真空槽501内の基板支持台503に設置し、先に示した手順に従って高分子の絶縁膜を形成した。このとき、例えば、TMS流量20 cm³/min、一酸化炭素流量10 cm³/min、酸素流量200 cm³/min、堆積圧力2.0 Torr、高周波電力200 Watt、基板温度20℃である。

【0139】このようにして、絶縁膜302を形成したときの堆積時間が1分、4分、8分、10分のときの断面がそれぞれ図3(b)、図3(c)、図3(d)、図3(e)に示されている。

【0140】図3に示すように、絶縁膜303は、トレンチ溝302の底から、まるで液体が深いコップにたまるような形状で堆積した。

【0141】次にこの絶縁膜302 (以後、絶縁膜Cと呼ぶ)と、一酸化炭素を添加しないこと以外は絶縁膜C

と成膜条件を同じにして、形成した絶縁膜（以後、絶縁膜Dと呼ぶ）との堆積形状と膜質を比較した。

【0142】絶縁膜Dの堆積条件では、一酸化炭素を添加しない分、堆積圧力が0.14 Torrと低くなったが、排気用配管502に設けてあるコンダクタンスバルブを調整し、絶縁膜Cと同じ圧力2.0 Torrで絶縁膜Dを形成した。

【0143】トレンチ溝302の埋め込み形状は、絶縁膜C、Dとも図3に示したような良好な形状を示した。

【0144】絶縁膜C、Dをフーリエ変換赤外分光計を用いて、透過法で分析した。その結果、絶縁膜C、Dとも見える吸収ピークは、Si-O-Siのロッキングピーク、Si-CH₃の吸収ピークであった。

【0145】このうち、絶縁膜Cでは、Si-O-Siピークに対するSi-CH₃の吸収ピークの比10%であったのに対し、絶縁膜Dでは、同じピークの比が13%であり、絶縁膜Dに比べてCH₃基が増加していた。すなわち、Cの含有量が高いことを確認した。

【0146】図3(e)に示した形状をもつ試料で、平坦部に1~3μmの厚さに堆積した場合の絶縁膜C、Dの熱処理に対する耐性を調べるために、N₂雰囲気中で650℃、10~180分の熱処理を施した後の形状およびストレスを比較した。

【0147】絶縁膜Cは、いずれの場合も堆積収縮率が0.01%以下であり、またクラックが発生することも見られなかった。熱処理前の応力は、0.6~1.2×10⁹ dyne/cm²であった。

【0148】これに対して、絶縁膜Dでは、堆積収縮率が20~50%、また厚膜化した場合には著しいクラックが堆積直後に既に発生しているのが目視で観察された。1μmの厚さの場合は堆積直後にはクラックは見られなかったが、30分の熱処理でクラックが発生した。

【0149】クラックの発生した絶縁膜Dでは応力を測定することはできないため、熱処理前および10分熱処理後の絶縁膜Dの応力を基板のそりから測定すると、熱処理前で2~5×10⁹ dyne/cm²、10分熱処理後で1~8×10¹⁰ dyne/cm²であった。すなわち、絶縁膜Dは、熱処理により変質し、応力が増大することを確認した。

【0150】以上の結果から、絶縁膜Cは、炭素の含有率、熱処理に対する耐性、熱処理後の応力の点で優れており、これは絶縁膜Cが素子分離膜としても使用できることを示している。

【0151】さらに、本実施形態の方法に従って、配線が形成されたシリコン基板（試料）上に層間絶縁膜を形成した。

【0152】なお、本実施形態でも第1の実施形態と同様な試料上に同様な層間絶縁膜を形成できたので、第1の実施形態の説明で用いた図4を用いて説明する。

【0153】試料は次のようにして作成した。まず、シ

リコン基板401の表面に熱酸化シリコン酸化膜402を0.2μm形成し、さらに、マグネトロン・スパッタリング法でAl-1%Si-0.5%Cu合金膜（以後、Al合金膜と呼ぶ）を0.9μm堆積した。次にこのAl合金膜を通常の光露光法と反応性イオンエッチン（RIE）で加工し、さらに通常の酸素を用いたレジストの灰化でレジストを除去し、配線幅0.2~2μm、配線用スペース0.2~2μmのAl合金配線103を形成した（図4(a)）。

【0154】この試料上に先に示した方法に従って本実施形態の層間絶縁膜404を形成した。成膜条件は、TMS流量が概ね2~40cm³/min、酸素ガス流量が概ね20~400cm³/min、一酸化炭素流量が概ね2~40cm³/minである。

【0155】このとき、TMS分圧は概ね0.01~200Torr、酸素分圧は概ね0.1~400Torr、一酸化炭素分圧は概ね0.01~200Torr、堆積圧力は概ね0.1~600Torr、基板温度は概ね-60~30℃であり、層間絶縁膜404の堆積速度は約0.2~0.8μm/minである。

【0156】試料の洗浄処理としては、純水洗浄を用いた。この洗浄処理の有無にかかわらず、Al合金膜上での層間絶縁膜404の堆積形状は十分には良くないもので、望ましくはTMSと一酸化炭素を導入する前に酸素のマイクロ波放電で生じるガスのみの雰囲気中に基板を晒し、酸化処理を行なう。これにより、Al合金膜上でも層間絶縁膜404の堆積形状を十分に改善できるようになる。

【0157】図4(b)は、このようにして厚さ2μmの層間絶縁膜404を形成したときの埋め込み形状を示している。このとき、試料上の配線間のスペースはいずれの場合も果なく埋め込まれていた。すなわち、配線間スペース0.2μm、配線高さ0.9μmのアスペクト比4.5の隙間を果の発生を招くことなく層間絶縁膜404により埋め込むことができた。

【0158】また、この層間絶縁膜404の絶縁膜としての性質も先に示した絶縁膜Cのそれとほぼ同じであった。

【0159】ただし、この場合、層間絶縁膜404の下にAl合金配線403があるため、熱処理は650℃までしか行なわなかった。この処理温度で、層間絶縁膜404にひび割れが生じたり、応力が増大したりすることはみられなかった。

【0160】特に、基板401を加熱しながら基板401からの放出ガスを質量分析器で分析したが、500℃まで顕著な放出ガスはみられなかった。500℃以上ではC、H₂のピークが見えてくる。しかし、架橋反応が進行すれば現れてくるH₂Oのピークは650℃まで見られなかった。C、Hの含有量が減っているのも先の絶縁膜303と同様であった。

【0161】なお、本実施形態では、TMS、酸素、一酸化炭素の組み合わせの場合を示したが、有機シランとしてTMS以外に、例えば、テトラエチルシラン($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)、テトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$)、ヘキサメチルジシロキサン($\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$)、テトライソプロポキシシラン($\text{Si}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$)などのアルコキシシランを用いても効果があつた。

【0162】また、少なくとも酸素からなる第1の物質として、酸素ガス以外に、例えば、オゾン、 CO 、 C_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 H_2O_2 を用いても同様な効果があつた。

【0163】また、少なくとも炭素からなる第2の物質としては、一酸化炭素以外にも、例えば二酸化炭素、フレオン、メタノールを用いても絶縁膜のアルキル基を増やす効果があつた。

【0164】(第3の実施形態)図6は、本発明の第3の実施形態に係る絶縁膜の形成方法を示す工程断面図である。

【0165】まず、図6(a)に示すように、シリコン基板601の表面に、リソグラフィ技術とドライエッチング技術を用いて、トレンチ溝602を形成する。

【0166】次に第1の実施形態で示したCVD方法に従つて、図6(b)に示すように、酸素、炭素、シリコン、水素を含み、表面が平坦な絶縁膜603を形成する。

【0167】本実施形態においては、TMSガスとマイクロ波によって励起された酸素ガスを用いた、成膜条件は、TMS流量が概ね $2\sim 40\text{cm}^3/\text{min}$ 、酸素ガス流量が概ね $20\sim 400\text{cm}^3/\text{min}$ 、TMSの分圧は概ね $0.01\sim 200\text{Torr}$ 、酸素分圧は概ね $0.1\sim 400\text{Torr}$ 、堆積圧力は概ね $0.1\sim 600\text{Torr}$ 、基板温度は概ね $-60\sim 30^\circ\text{C}$ とした。この場合、絶縁膜603の堆積速度は約 $0.2\sim 0.8\mu\text{m}/\text{min}$ となる。

【0168】次に絶縁膜603の全面を反応性イオンエッチング(RIE)法を用いてエッチングし、図6(c)に示すように、トレンチ溝以外の領域の絶縁膜603を除去して、表面が平坦なるように絶縁膜603をトレンチ溝内に埋め込む。

【0169】このエッチバック工程において、エッチングガスには水素を含む CF_4 ガスと酸素の混合ガスを用いた。エッチング条件は、高周波電力 240W 、周波数 13.56KHz 、チャンパー圧力 4.5mTorr 、 CF_4 流量 30sccm 、 O_2 流量 2.5sccm とした。

【0170】エッチングガスに CF_4 を用いることにより、 CF_2 、 CF がガス中に生成され、絶縁膜603中に取り込まれる結果、絶縁膜603中の炭素濃度を高め

ることが可能となる。

【0171】 CF_4 ガスを用いてエッチバックする前と、エッチバックした後の絶縁膜603中の炭素とシリコンの比を、モリブデン青吸光度法と高周波燃焼赤外吸収法を用いて分析した。

【0172】その結果、エッチバックする前の炭素とシリコンの比(炭素/シリコン)は1.4であつたのに対し、エッチバックした後のそれは2.1であつた。

【0173】また、エッチバックする前と、エッチングした後の絶縁膜603の誘電率を測定した結果、エッチバックする前の誘電率は3.0であつたのに対し、エッチバック後の誘電率は2.7であつた。また、 O_2 ガスの代わりに CO 、 H_2 などの他のガスを添加した場合にも同様の効果がみられた。

【0174】(第4の実施形態)次に本発明の第4の実施形態に係る絶縁膜の形成方法について説明する。

【0175】まず、周知の凝縮CVD法等のCVD法を用いて、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜をシリコン基板上に形成する。

【0176】次に上記シリコン基板を炭素を含むガス雰囲気中に晒し、上記絶縁膜の表面部中の炭素の濃度を高める。

【0177】最後に、上記一連の工程を繰り返して、所望膜厚の絶縁膜を形成する。なお、一回の一連の工程で所望膜厚の絶縁膜を形成するようにしても良い。

【0178】(第5の実施形態)次に本発明の第5の実施形態に係る絶縁膜の形成方法について説明する。

【0179】まず、周知の凝縮CVD法等のCVD法を用いて、酸素、炭素、シリコンおよび水素を含む絶縁膜をシリコン基板上に形成する。

【0180】次にこの絶縁膜上に炭素を含む炭素含有膜を形成する。

【0181】最後に、熱処理等により炭素含有膜中の炭素を絶縁膜中に拡散させて、絶縁膜中の炭素濃度を高める。なお、炭素含有膜は他のプロセスに影響を与えなければ、残しておいても良い。

【0182】なお、本発明は上述した実施形態に限定されるものではない。

【0183】例えば、上記実施形態の方法により炭素濃度が高い絶縁膜を形成した後、炭素のイオン注入によりさらに炭素を導入しても良い。このとき、過剰に炭素を導入した後、熱処理より過剰な炭素を除去しても良い。また、手段の項で述べた事項を上記実施形態に適宜適用しても良い。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

【0184】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、膜中の炭素濃度を積極的に増加させることにより、架橋反応を起こす可能性のある結合手を安定な炭素原子で置換することができるので、安定で低誘電率の絶縁膜を形成

できるようになる。また、炭素濃度が増加する結果、膜の流動性が増加し、高アスペクトの溝を巢の発生を招くことなく絶縁膜により埋め込むことができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図

【図2】冷却された窒素および室温の窒素を供給する窒素供給装置の概略構成を示す模式図

【図3】第1、第2の実施形態の絶縁膜を説明するための工程断面図

【図4】第1、第2の実施形態の絶縁膜を説明するための他の工程断面図

【図5】本発明の第2の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図

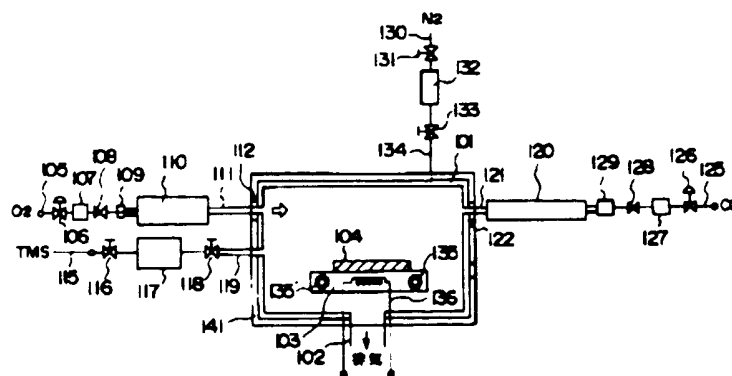
【図6】本発明の第3の実施形態に係る絶縁膜の形成方法を示す工程断面図

【符号の説明】

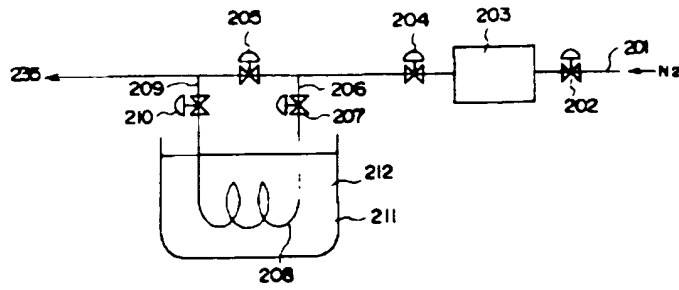
101…真空槽
102…排気口
103…基板支持台
104…基板
105、115、125、130、134…配管
106、108、116、118…ストップバルブ
126、128、131、133…ストップバルブ
107、117、127、132…質量流量計
109、112、122、129…アタッチメント
110…キャビティ
111、121…Al₂O₃ 管
119…ステンレス配管
120…キャビティ
135、135'…銅管
136…シースヒーター

201…配管
202、204、205、207、210…ストップバルブ
203…質量流量計
206…枝管
208…スパイラル管
211…液体窒素溜め
212…液体窒素、
301…シリコン基板
302…トレンチ溝
303…絶縁膜
401…基板
402…熱酸化シリコン酸化膜
403…配線
404…絶縁膜
501…真空槽
502…排気口
503…基板支持台
504…電極
505…基板
506、510、515、525、529、530、534…配管
507、516、518、526、528、531、533…ストップバルブ
508、509、517、527、532…質量流量計
519…ステンレス配管
535、535'…銅管
536…シースヒーター
537…高周波電源
601…シリコン基板
602…トレンチ溝
603…絶縁膜

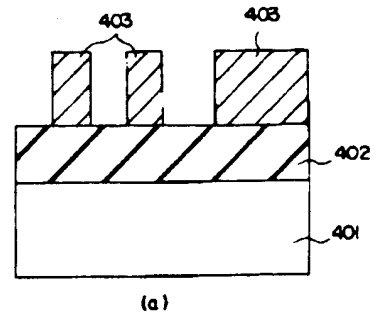
【図1】



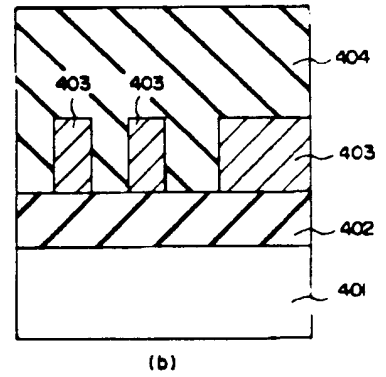
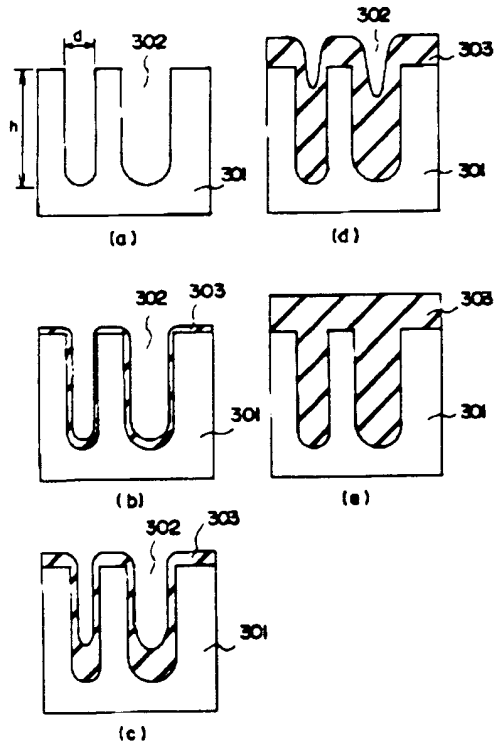
【図2】



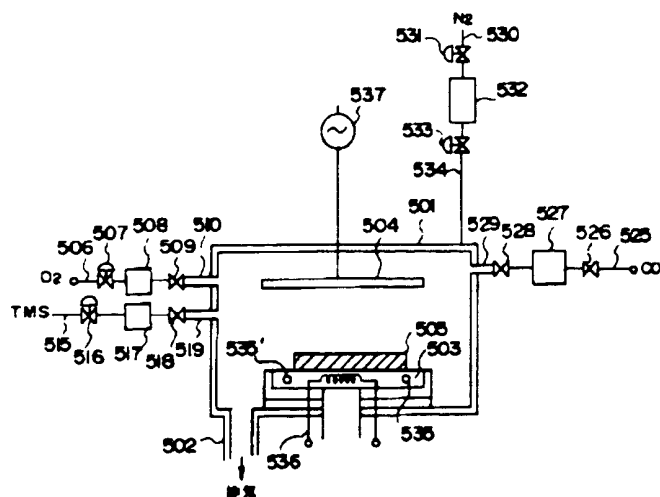
【図4】



【図3】



【図5】



【図6】

